

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 772 386

②① N° d'enregistrement national : 98 00990

⑤① Int Cl⁶ : C 08 L 9/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 29.01.98.

③⑦ Priorité : 13.12.97 TW 86118831.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.06.99 Bulletin 99/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentes :

⑦① Demandeur(s) : TAIWAN SYNTHETIC RUBBER CO
— TW.

⑦② Inventeur(s) : HSIEH HENRY CHI CHEN, HUANG
SEAN CHWAN SHENG, LIN FU et LEE JD PETER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE A HAUTES PERFORMANCES.

⑤⑦ L'invention concerne un caoutchouc pour bande de
roulement de pneumatique à hautes performances qui com-
prend 10 à 50% en masse d'au moins un copolymère de
diène conjugué choisi dans le groupe consistant en un co-
polymère de diène conjugué et de composé vinylique aroma-
tique et un homopolymère de diène conjugué et qui a
une masse moléculaire d'environ 5×10^4 à 35×10^4 , environ
10 à 60% en masse d'au moins un copolymère de diène
conjugué et de composé vinylique aromatique linéairement
pur et non couplé et ayant une masse moléculaire d'environ
 10×10^4 à 80×10^4 et environ 5 à 60% en masse d'au moins
un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique
aromatique de masse moléculaire d'environ 45×10^4 à 200
 $\times 10^4$, couplé avec un agent de couplage de formule R_m-
 MX_{n-m} ou $(RO)_kMX_{n-k}$.

FR 2 772 386 - A1



CAOUTCHOUC POUR BANDE DE ROULEMENT DE PNEUMATIQUE À HAUTES PERFORMANCES

La présente invention concerne d'une manière générale
5 une composition de caoutchouc styrène-butadiène (SBR) du type en solution et plus particulièrement un caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique à hautes performances.

La composition de caoutchouc selon la présente invention comprend essentiellement environ 10 à 50% en masse
10 d'au moins un copolymère couplé de composé vinylique aromatique et de diène conjugué ou d'un homopolymère de diène conjugué de faible masse moléculaire, environ 10 à 60% en masse d'au moins un copolymère linéairement pur, non couplé, de masse moléculaire moyenne, de composé vinylique
15 aromatique et de diène conjugué et environ 5 à 60% en masse d'au moins un copolymère couplé de masse moléculaire élevée de composé vinylique aromatique et de diène conjugué. Le site de couplage de la composition de caoutchouc est le siège d'un couplage par des composés de l'étain, du
20 phosphore, du gallium ou du silicium dont les atomes centraux consistent en étain, phosphore, gallium ou silicium. Le caoutchouc selon la présente invention est amélioré en ce qui concerne l'aptitude au traitement, le malaxage et le mélange dans un mélangeur Banbury et a aussi
25 une plus faible résistance au roulement, ce qui se traduit par une plus faible consommation d'essence ou de carburant Diesel et une plus grande traction sur sols mouillés. Le caoutchouc selon la présente invention peut être utilisé
30 comme caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique à hautes performances, en particulier pour pneumatique de véhicule de compétition.

Certains caoutchoucs SBR de type en solution conventionnels produits par des procédés continus ont une distribution relativement large de la masse moléculaire. Ces

caoutchoucs sont limités par le rapport des vitesses de réaction du styrène et du butadiène de sorte que la quantité de groupes vinyle dans la structure microscopique du monomère butadiène peut difficilement être modifiée. En

5 outre, la plupart des groupes fonctionnels terminaux de ce SBR de type en solution ne sont pas modifiés de sorte que ce SBR ne peut pas être mélangé uniformément avec du noir de carbone dans le processus de mastication. De plus, le noir de carbone est fixé faiblement si bien que ce caoutchouc ne

10 peut pas répondre aux conditions contradictoires d'une faible résistance au roulement et d'une grande traction sur sols mouillés. D'autre part, les caoutchoucs SBR de type en solution produits par des procédés discontinus ont une distribution relativement étroite de la masse moléculaire.

15 Ces caoutchoucs SBR comprennent des copolymères styrène/butadiène non couplés et des copolymères styrène/butadiène couplés avec des centres de couplage comme l'étain, le phosphore, le gallium ou le silicium. Du fait de la distribution relativement étroite de la masse moléculaire

20 de ces copolymères, ces caoutchoucs SBR de type en solution ont tendance à l'agrégation pendant le processus de mastication au moyen d'un broyeur et d'un malaxeur Banbury. Il en résulte que l'application de ces caoutchoucs est limitée. Au contraire, le caoutchouc selon la présente

25 invention a une aptitude au traitement supérieure avec un broyeur et un malaxeur Banbury et répond aux conditions contradictoires d'une faible résistance au roulement et d'une grande traction sur sols mouillés.

Dans la présente invention, le terme "quantité de

30 groupes vinyle" désigne le pourcentage en masse d'unités de diène conjugué polymérisées en position 1,2 ou 3,4. Par exemple, la quantité de groupes vinyle pour le buta-1,3-diène désigne les groupes en position 1,2. Pour l'isoprène,

elle comprend la quantité totale de groupes vinyle en position 1,2 et 3,4.

Le procédé décrit dans le brevet US n° 3 980 625 utilise le caoutchouc en solution de la partie reflux dans un réacteur, dans un procédé continu, pour élargir la distribution de la masse moléculaire et pour éliminer ainsi le fluage à froid et améliorer l'aptitude au traitement. De manière conventionnelle, plusieurs caoutchoucs liquides ayant des viscosités Mooney différentes sont mélangés et doivent aussi être mis à réagir dans des réacteurs séparés avant d'être mélangés. Le procédé décrit dans le brevet précité surmonte l'inconvénient du procédé de mélange pour mélanger des caoutchoucs liquides ayant des viscosités Mooney différentes. Cependant, les groupes fonctionnels terminaux ne sont pas modifiés et aucun agent de couplage n'est utilisé de sorte que le caoutchouc selon ce brevet n'est pas compatible avec le noir de carbone et ne convient donc pas pour une bande de roulement de pneumatique. Au contraire, le caoutchouc selon la présente invention a une distribution plus large de la masse moléculaire et le caoutchouc SBR de type ramifié avec de l'étain, du phosphore, du gallium ou du silicium comme centre de couplage selon l'invention surmonte les difficultés de traitement et permet de renforcer la compatibilité et la liaison avec le noir de carbone.

Dans la description du brevet US n° 4 866 131 il est indiqué qu'une grande quantité d'huile aromatique est ajoutée en tant que plastifiant pour augmenter l'adhérence et la valeur de $\tan \delta$ (perte par hystérésis) et pour produire ainsi un pneumatique à hautes performances. Cependant, ce procédé est défavorable car certaines caractéristiques importantes de la bande de roulement telles que la résistance à la rupture, la résistance à l'usure et la résistance à l'éclatement sont sensiblement dégradées par

l'augmentation de la quantité de plastifiant. Il est indiqué aussi que, conventionnellement, pour produire un pneumatique à hautes performances pour véhicule de compétition on utilise un caoutchouc de copolymère styrène-butadiène à haute teneur en styrène produit par polymérisation en émulsion, afin d'obtenir des pertes par hystérésis plus importantes. Toutefois, ce caoutchouc a une médiocre vulcanisabilité et une faible résistance à la rupture et au déchirement. Le copolymère de diène conjugué/composé vinylique aromatique de type en solution selon la présente invention permet de surmonter ces inconvénients. Dans le brevet US n° 4 866 131 précité un copolymère de faible masse moléculaire d'un diène aliphatique et d'un composé vinylique aromatique (de masse moléculaire comprise entre 2000 et 50000) est utilisé dans une solution hydrocarbonée au lieu de l'être dans l'huile aromatique conventionnelle. Cependant, une grande quantité d'amorceur doit être consommée et il apparaît une grande quantité de composé inorganique tel que le chlorure de lithium ou l'hydroxyde de lithium qui est insoluble dans le solvant. De plus, un réacteur supplémentaire est nécessaire et le copolymère doit être mélangé avec le caoutchouc styrène-butadiène dans un autre réservoir. Au contraire, le copolymère diène conjugué/composé vinylique aromatique de type en solution selon la présente invention contient ce copolymère de faible masse moléculaire et on peut conduire la réaction dans un réacteur en évitant l'étape de mélange et le problème de production d'une grande quantité de composés inorganiques insolubles, ce qui permet d'éviter les inconvénients du procédé selon le brevet US n° 4 866 131.

Dans le brevet US n° 4 940 756 il est décrit un mélange consistant en deux compositions de copolymères de composé diène conjugué/composé vinylique aromatique différentes qui ont des températures de transition vitreuse

(Tg) différentes de sorte que ce mélange répond à la condition d'une faible résistance au roulement et d'une grande adhérence sur sols mouillés. Dans ce mélange, une séquence de copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique a une Tg supérieure à -55°C et une autre séquence de copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique a une Tg inférieure à -65°C. La séquence de Tg supérieure à -55°C confère au caoutchouc des caractéristiques de grande adhérence sur sols mouillés, mais aussi de grande résistance au roulement et de faible résistance à l'abrasion tandis que l'autre séquence, de Tg inférieure à -65°C, confère des propriétés contraires. La séquence de Tg supérieure à -55°C contient une grande quantité de composé vinylique aromatique et la quantité de groupes vinyle dans les unités de diène conjugué est plus élevée. L'autre séquence de Tg inférieure à -65°C contient une faible quantité de composé vinylique aromatique et la quantité de groupes vinyle dans les unités de diène conjugué est plus basse. Du fait de l'incompatibilité de ces deux séquences et de la distribution étroite de la masse moléculaire de leur mélange, le mélange des séquences a tendance à adhérer au malaxeur et à la pale du mélangeur Banbury pendant les opérations de vulcanisation et de mastication. En outre, pendant les seconde et troisième phases de la réaction, il est nécessaire de réaliser des additions progressives des monomères pour maintenir la répartition aléatoire du diène conjugué et du composé vinylique aromatique. Il en résulte que la quantité de groupes vinyle dans l'unité de diène conjugué ne peut pas être ajustée et que la polymérisation demande beaucoup de temps. Au contraire, le procédé selon la présente invention permet d'ajuster la quantité de groupes vinyle dans unités de diène conjugué et de composé vinylique aromatique dans chaque séquence. En outre, une addition unique et rapide de

monomère est acceptable selon la présente invention et le copolymère de la présente invention a une aptitude au traitement supérieure.

Dans le brevet US n° 4 396 743 il est proposé un
5 procédé utilisant une plus large distribution de Tg dans la courbe tan δ -température avec une Tg égale. Ce procédé confère au caoutchouc des propriétés de faible résistance au roulement et de grande traction sur sols mouillés mais est incapable de surmonter le problème de la médiocre aptitude
10 au traitement qui résulte de la distribution étroite de la masse moléculaire.

La présente invention a donc pour but de fournir une composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique ayant une excellente traction sur sols mouillés
15 (0°C, tan δ) et une fissuration en flexion améliorée tout en conservant une faible résistance au roulement (50°C, tan δ).

La présente invention a aussi pour but de fournir un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique contenant des centres de couplage constitués par
20 l'étain, le phosphore, le gallium ou le silicium afin de présenter une meilleure répartition du noir de carbone et une meilleure aptitude au traitement.

La présente invention a aussi pour but d'utiliser au moins trois types de copolymères de diène conjugué et de
25 composé vinylique aromatique ayant des masses moléculaires différentes pour élargir la distribution de la masse moléculaire et pour éliminer ainsi les difficultés de traitement et de mélange rencontrées avec les caoutchoucs SBR en solution conventionnels.

30 Enfin, la présente invention a également pour but de fournir un caoutchouc ayant trois séquences A, B et C pour bande de roulement de pneumatique à hautes performances. La séquence A est un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique qui contient des agents de couplage

constitués par des composés de l'étain, du phosphore, du gallium ou du silicium, et qui a une masse moléculaire d'environ 5×10^4 à 35×10^4 . La séquence B est un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique sans agent de couplage et ayant une masse moléculaire d'environ 10×10^4 à 80×10^4 . La séquence C est un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique qui contient des agents de couplage constitués par des composés de l'étain, du phosphore, du gallium ou du silicium, et qui a une masse moléculaire d'environ 45×10^4 à 200×10^4 . Les séquences A, B et C ont des rapports du diène conjugué au composé vinylique aromatique qui sont identiques ou différents et des quantités de groupes vinyle dans les unités diène conjugué/composé vinylique aromatique qui sont identiques ou différentes.

La composition de caoutchouc selon l'invention peut être utilisée pour des pneumatiques normaux ou à hautes performances et donc pour des pneumatiques d'automobiles ou de motocyclettes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux dans la description détaillée qui suit de modes de réalisation non limitatifs que l'on préfère.

Le procédé de préparation du caoutchouc selon l'invention peut être continu ou discontinu. L'amorceur peut être ajouté en une ou plusieurs fois mais l'agent de couplage doit être ajouté en deux fois au moins. La réaction de polymérisation du monomère pur ou du mélange de diène conjugué et de composé vinylique aromatique a lieu dans un solvant organique hydrocarboné inerte par addition d'un amorceur constitué par exemple par un composé organolithien et en présence d'un agent de polymérisation statistique approprié. Lorsque la réaction est achevée à 90%, un agent de couplage est ajouté en une quantité représentant 10 à 80% de la quantité théorique d'agent de couplage pour apporter

des groupements réactifs permettant à la charge (par exemple noir de carbone) de se fixer sur le caoutchouc. Du monomère ou un mélange de diène conjugué et de composé vinylique aromatique est ajouté encore avec ou sans addition
5 supplémentaire de composé organolithien. De nouveau, lorsque la réaction est achevée à 90%, un agent de couplage est ajouté en une quantité représentant 10 à 80% de la quantité théorique d'agent de couplage, puis un agent de terminaison est ajouté pour arrêter la réaction. A titre d'alternative,
10 après la seconde addition d'agent de couplage, il est possible d'ajouter encore le diène conjugué, le composé vinylique aromatique et l'agent de couplage, après quoi un agent de terminaison est ajouté pour arrêter la réaction.

Le diène conjugué utilisé selon l'invention est un
15 diène organique ayant 4 à 8 atomes de carbone, comme le buta-1,3-diène, l'isoprène, le 2,3-diméthylbuta-1,3-diène, le penta-2,4-diène et le penta-1,3-diène, et de préférence il s'agit du buta-1,3-diène ou de l'isoprène ou d'un mélange de buta-1,3-diène et d'isoprène.

20 Le composé vinylique aromatique utilisé selon l'invention peut être notamment un arène mono-aromatique ayant un seul groupe vinyle comme le styrène, le p-méthylstyrène, le o-méthylstyrène, le m-méthylstyrène, l' α -méthylstyrène, le p-éthylstyrène, le o-éthylstyrène, le p-éthylstyrène, l' α -vinylnaphtalène ou le β -vinylnaphtalène.
25 Ces composés peuvent être utilisés isolément ou sous forme de mélange.

Le solvant organique hydrocarboné inerte utilisé selon l'invention constitue le milieu de polymérisation. Ce peut
30 être un solvant aliphatique comme le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-octane, le n-décane, l'isopentane, l'isohexane, l'isoheptane, l'isooctane et l'isodécane. Ce peut être aussi un solvant alicyclique comme le cyclopentane, le méthylcyclopentane, le cyclohexane, le méthyl-

cyclohexane, l'éthylcyclohexane, le 1,4-diméthylcyclohexane. Ce peut être encore un solvant aromatique comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène, le diéthylbenzène et le propylbenzène. Ces solvants peuvent être utilisés
5 isolément ou en mélange, et on préfère le cyclohexane.

D'une manière générale, tandis que le solvant organique hydrocarboné inerte est utilisé comme milieu de polymérisation, du fait de la faible vitesse de polymérisation du composé vinylique (mono)-aromatique ou du
10 diène conjugué et de la grande différence de réactivité de polymérisation entre ces deux monomères, l'addition d'un solvant polaire permet de réduire la différence de réactivité de polymérisation et d'augmenter la vitesse de polymérisation. Lorsque la quantité de solvant polaire
15 ajoutée dépasse une valeur critique, l'agencement du composé vinylique (mono)-aromatique et du diène conjugué passe d'une séquence nettement définie à une structure moléculaire statistique.

La présence du solvant polaire fait augmenter la
20 quantité de groupes vinyle 1,2 sur le diène conjugué et la quantité de solvant polaire dépend de sa polarité et du degré d'association avec l'amorceur, c'est à dire le composé organolithien. Le solvant polaire utilisé selon l'invention peut être par exemple un éther ou une amine tertiaire. Les
25 éthers appropriés comprennent par exemple le tétrahydrofurane (THF), le diméthyléther, le diéthyléther, le dipropyléther, le tétrahydropyrane, le méthyléthyléther, l'éthylpropyléther, l'éthylèneglycoldiméthyléther, l'éthylèneglycoldiéthyléther, le diglyme, l'anisole,
30 l'éthylphényléther. On préfère le THF et le diéthyléther. Les amines tertiaires appropriées comprennent par exemple la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la diméthylphénylamine, la diéthylphénylamine, la méthylpyridine. On préfère la triéthylamine.

L'amorceur utilisé selon l'invention comprend le lithium et les organolithiens à groupes aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, comme le méthyllithium, l'éthyllithium, le propyllithium, le butyllithium (y compris
 5 le n-butyllithium, l'isobutyllithium, le sec-butyllithium et le tert-butyllithium), l'hexyllithium, le phényllithium, le 2-éthylhexyllithium, le cyclohexyllithium, le phénylméthyllithium, le phénéthyllithium et le méthylbenzylolithium. On préfère le n-butyllithium, l'isobutyllithium, le sec-
 10 butyllithium, et le tert-butyllithium.

L'agent de couplage utilisé selon l'invention peut être représenté par la formule R_mMX_{n-m} ou $(RO)_kMX_{n-k}$ où M représente par exemple un atome d'étain, de phosphore, de gallium ou de silicium, X représente un halogène, R
 15 représente un reste hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, n représente le nombre de liaisons possibles pour l'atome central. Par exemple, n est égal à 4 pour l'étain, le gallium et le silicium et à 3 pour le phosphore, avec $m \leq n$, $n-m \geq 1$, $n-k \geq 0$. De préférence, R
 20 représente un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou butyle et X représente le chlore ou le brome. L'agent de couplage peut être par exemple le chlorure de silicium (IV), le chlorure d'étain (IV), le chlorure de gallium (IV), le chlorure d'étain (III), le trichlorure de phosphore, le
 25 méthyltrichlorosilane, l'éthyltrichlorosilane, le propyltrichlorosilane, le phényltrichlorosilane, le tolyltrichlorosilane, le vinyltrichlorosilane, le diméthyl-dichlorosilane, le diéthyl-dichlorosilane, le dipropyl-dichlorosilane, le méthylphényldichlorosilane, le phényl-
 30 vinyl-dichlorosilane, le divinyl-dichlorosilane, le dichlorosilane, le méthylphényltrichlorosilane, le méthyltrichlorostannane, l'éthyltrichlorostannane, le propyltrichlorostannane, le phényltrichlorostannane, le tolyltrichlorostannane, le vinyltrichlorostannane, le

diméthylchlorostannane, le méthylphényldichlorostannane, le phénylvinyldichlorostannane, le divinyldichlorostannane, le trichlorure de méthylgallium, le trichlorure d'éthylgallium, le trichlorure de phénylgallium, le trichlorure de vinylgallium, la dichlorométhylphosphine, la dichloroéthylphosphine, la dichloropropylphosphine, la dichlorovinylphosphine, la dichlorophénylphosphine, le tétraméthoxysilane, le tétraméthoxystannane, le méthylate de gallium(IV), le phosphite de triméthyle, le tétraéthoxysilane, le tétraéthoxystannane, la triéthoxyphosphine, le triméthoxysilane, le chlorotriméthoxysilane, le triéthoxysilane, le chlorotriéthoxysilane, le triphénoxysilane, le chlorotriphénoxysilane, le chlorotriméthoxystannane, le chlorotriéthoxystannane, la chlorodiméthoxyphosphine, la chlorodiéthoxyphosphine, la diméthylphosphine, la diéthylphosphine, le butyltrichlorostannane, le butyltrichlorosilane et le bromotriphénylstannane. On préfère le chlorure de silicium (IV), le chlorure d'étain (IV), le trichlorure de phosphore, le tétraméthoxysilane, le tétraméthoxystannane et le phosphite de triméthyle.

L'agent de terminaison utilisé selon l'invention comprend un atome d'hydrogène actif ou un atome d'halogène actif mais n'est pas suffisamment actif pour se coupler avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels, et ce peut être l'eau, un acide, R_3SiX , R_3SnX , R_2PX (où R représente un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique et X représente un atome d'halogène), un alcool ou un aldéhyde, par exemple. Parmi ceux-ci, on préfère l'eau, le chlorotriméthylsilane et le chlorotriméthylstannane.

Pendant le processus de polymérisation, le système doit être maintenu exempt d'impuretés telles que l'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les alcynes, les halogénures, les alcools, les acides organiques et les acides inorganiques. Le composé vinylique (mono)-aromatique

et le diène conjugué doivent être purifiés avant d'être introduits dans le système réactionnel et l'opération de purification doit être accomplie dans le système purgé avec de l'azote, de l'argon ou de l'hélium.

5 De préférence, la teneur en le composé vinylique mono-aromatique est d'environ 5 à 80%, de préférence encore de 5 à 70% des monomères totaux. Lorsque la teneur est supérieure à 70%, il se forme de petites séquences de polymère de styrène ce qui a pour conséquence que le pneumatique
10 s'amollit en service et même que la résistance à l'éclatement et la résistance à l'abrasion sont réduites.

La concentration de la solution pour la polymérisation est d'environ 5 à 30%, de préférence de 10 à 20%. Si la concentration pour la polymérisation est inférieure à 5%, le
15 coût du solvant recyclé est trop élevé. D'autre part, si la concentration est supérieure à 30%, il apparaît des difficultés pour l'agitation, le contrôle de la température ainsi qu'une tendance à la gélification.

La température pendant la réaction de polymérisation
20 selon la présente invention est d'environ -30°C à 180°C, de préférence de 30°C à 150°C. Lorsque la température est trop élevée, les groupes fonctionnels au niveau des extrémités lithium des corps réagissants perdent leur activité, ce qui interrompt la réaction de polymérisation, et la réactivité
25 des impuretés et des extrémités lithium augmente. Au contraire, lorsque la température est trop basse, la vitesse de réaction est trop faible ce qui réduit l'intérêt économique.

Dans la réaction de polymérisation selon l'invention,
30 le diène conjugué, le composé vinylique aromatique et l'agent de couplage sont introduits L fois, avec $L \geq 2$. Le rapport du diène conjugué au composé vinylique aromatique introduits à chaque fois est d'environ 0,5 à 20. Le rapport de la quantité totale maximale de monomères (diène conjugué

plus composé vinylique aromatique) à la quantité totale minimale de monomères dans chaque introduction est d'environ 0,5 à 20. Le rapport de la quantité maximale à la quantité minimale d'agent de couplage introduite dans chaque cas est d'environ 0,5 à 20. La quantité totale d'agent de couplage introduite est d'environ 5% à 90% de la quantité théorique de greffage de groupes fonctionnels des composés organolithiens. Lorsque la quantité théorique de greffage de groupes fonctionnels de l'agent de couplage est égale à 4, la quantité utilisée est d'environ (0,05 à 0,90) x nombre de moles de composé organolithien/4. De préférence, L est égal à 2 ou 3 pour des raisons de simplicité et de reproductibilité à l'échelle industrielle. La quantité de composé organolithien utilisée dans la réaction de polymérisation est d'environ 0,0055% à 5% (en masse), de préférence de 0,01% à 1%, de la quantité totale de monomères. Le composé organolithien peut être introduit en une fois ou en plusieurs fois. Lorsque la quantité introduite est trop faible, les impuretés présentes dans le système en solution réagissent et il en résulte une perte d'activité. Lorsque la quantité introduite est trop importante, la masse moléculaire du polymère formé devient trop faible et le produit final est sous forme d'un liquide ou même d'un semisolid visqueux, ce qui tend à provoquer une déformation sous contrainte à la température ambiante et une perte de résistance mécanique du caoutchouc en tant que matière première.

Le solvant polaire est utilisé à raison de 100 ppm à 10%, en termes de polarité, par rapport au solvant organique hydrocarboné inerte pour contrôler la quantité de groupes vinyle 1,2 dans les unités de diène conjugué. Si la quantité de groupes vinyle 1,2 est trop faible, la température de transition vitreuse devient trop basse et les unités monomères de groupes diène conjugué/composé vinylique

aromatique ne se répartissent pas de manière statistique mais forment une séquence dont la taille croît progressivement, ce qui n'est pas favorable pour une bande de roulement de pneumatique. Inversement, si la quantité de
5 groupes vinyle 1,2 est trop grande, la température de transition vitreuse devient trop élevée et la résistance du caoutchouc à basse température est médiocre. De plus, la résistance au roulement, la résistance à l'éclatement et l'élasticité sont médiocres également.

10 Au moins un stabilisant doit être ajouté au produit final pour empêcher une dégradation sous l'action de l'oxygène, des rayons ultraviolets, de l'ozone ou de la chaleur. Un agent qui réagit avec le groupe lithium terminal
15 actif est ajouté pour que le produit final perde son activité avant l'addition du stabilisant, ou bien le stabilisant est ajouté directement pour qu'il agisse comme agent de terminaison de réaction. La solution ou suspension finale de copolymère est traitée à l'eau chaude pour
20 provoquer sa coagulation et la formation de grains de caoutchouc. Le produit selon la présente invention est obtenu après évaporation, filtration, centrifugation et déshydratation par pressage mécanique.

La durée de réaction dans chaque étape est comprise entre 4 minutes et 4 heures. La copolymérisation peut être
25 contrôlée par la température, l'isolation thermique ou les deux. Le moment favorable pour l'addition de l'agent de couplage est le moment auquel le taux de conversion des monomères atteint environ 60% ou plus, de préférence 80% ou plus, dans chaque étape. Si l'agent de couplage est ajouté
30 lorsque le taux de conversion est nettement inférieur à 60%, la distribution de la masse moléculaire du polymère n'est pas assez large, ce qui a tendance à provoquer une agglomération pendant le processus de mastication dans un broyeur et un mélangeur Banbury. En général, les seconde et

troisième introductions de monomères peuvent avoir lieu 1 minute à 2 heures après les introductions de monomères dans les seconde et troisième étapes, respectivement. Le diène conjugué et le composé vinylique aromatique peuvent être
5 introduits simultanément ou en continu.

Le produit final a une distribution de la masse moléculaire située dans un domaine d'environ 1,5 à 3,5 et il peut présenter la composition suivante:

- 10 (a) au moins un polymère de masse moléculaire d'environ 5×10^4 à 35×10^4 , couplé à un agent de couplage,
- (b) au moins un polymère de masse moléculaire d'environ 10×10^4 à 80×10^4 , non couplé à un agent de couplage, et
- 15 (c) au moins un polymère de masse moléculaire d'environ 45×10^4 à 200×10^4 , couplé à un agent de couplage.

Du noir de carbone peut être ajouté pour améliorer les propriétés physiques de la composition de polymère selon l'invention. Il est possible d'utiliser différents types de
20 noirs de carbone utilisés dans l'industrie du caoutchouc, qui ont différentes tailles de grains et différentes structures des grains, par exemple les types FEF, GPF, HAF et ISAF. De préférence on utilise des noirs de carbone qui ont de bonnes propriétés renforçantes tels que ISAF et IISAF
25 avec une capacité d'absorption d'iode d'au moins 80 mg/g et une capacité d'absorption d'huile de phtalate de dibutyle d'au moins 100 ml/100 g. Le noir de carbone constitue environ 20 à 80 parties/100 parties de caoutchouc en masse, de préférence 30 à 70 parties/100 parties de caoutchouc en
30 masse. Pendant le traitement du polymère de l'invention, il est possible d'ajouter encore à titre de diluant une huile de pétrole telle qu'une huile aromatique, une huile paraffinique ou une huile naphénique.

Il est possible aussi d'ajouter au caoutchouc vulcanisé d'autres substances chimiques telles que du soufre, un adjuvant de vulcanisation, un promoteur de vulcanisation, un antioxydant et une charge. Des procédés
5 continus faisant intervenir un malaxeur et un mélangeur Banbury peuvent être mis en oeuvre pour obtenir le mélange final.

Exemple comparatif

10 On utilise comme réacteur un autoclave de 5 litres équipé d'un agitateur et d'une chemise dans lequel on introduit environ 2,8 litres de solvant cyclohexane, environ 30 g de solvant tétrahydropyrane, environ 45 g de styrène et environ 255 g de buta-1,3-diène. Lorsque la dissolution est
15 totale, on ajoute lentement du n-butyllithium pour amorcer la réaction à environ 35°C. En quatre heures de réaction, le taux de réaction atteint environ 90%, on ajoute alors environ 4,58 g de solution de chlorure d'étain (IV) comme agent de couplage, et, environ une heure après, on ajoute
20 0,3 g d'eau comme agent de terminaison pour supprimer l'activité des groupes fonctionnels au niveau du lithium terminal des corps réagissants. Enfin, on ajoute environ 20 g de solution de stabilisant (TNPP/Irganox 1076 = 13/7), le rapport molaire du n-butyllithium au chlorure d'étain (IV)
25 étant d'environ 7. Le copolymère obtenu de cette manière a une viscosité Mooney d'environ 67, un taux de couplage d'environ 69,9% et une température de transition vitreuse, déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, d'environ -36°C. En outre, la distribution de la masse
30 moléculaire est d'environ 1,51, la masse moléculaire moyenne en nombre est d'environ $42,5 \times 10^4$, la quantité de styrène conjugué est d'environ 16,1%, la quantité de groupes vinyle 1,2 est d'environ 47%, le produit non couplé a une masse

moléculaire d'environ 25×10^4 et le produit couplé à l'étain a une masse moléculaire d'environ $89,5 \times 10^4$.

Exemple 1 selon l'invention

5 On utilise comme réacteur un autoclave de 5 litres équipé d'un agitateur et d'une chemise dans lequel on introduit environ 2,8 litres de solvant cyclohexane, environ 30 g de solvant tétrahydropyrane, environ 128 g de buta-1,3-diène et environ 23 g de styrène. Lorsque la dissolution est
10 totale, on ajoute lentement du n-butyllithium pour amorcer la réaction à environ 35°C. En deux heures de réaction, le taux de réaction atteint plus de 90%, on ajoute alors environ 2,3 g de solution d'agent de couplage chlorure d'étain (IV) et, environ une heure après, on ajoute environ
15 128 g de buta-1,3-diène et environ 45 g de styrène et on les met à réagir. Quatre heures après la dernière étape de la réaction, le taux de réaction atteint environ 90%. On ajoute encore environ 2,3 g d'agent de couplage chlorure d'étain (IV). Une heure après la seconde addition d'agent de
20 couplage, on ajoute environ 0,3 g d'eau comme agent de terminaison pour supprimer l'activité des groupes fonctionnels au niveau du lithium terminal des corps réagissants. Enfin, on ajoute le même stabilisant que dans l'exemple comparatif, le rapport molaire du n-butyllithium
25 au chlorure d'étain (IV) étant d'environ 7. Le copolymère obtenu de cette manière a une viscosité Mooney d'environ 65,3 et une température de transition vitreuse, déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, d'environ -36,5°C. En outre, la distribution de la masse moléculaire
30 est d'environ 2,44, la masse moléculaire moyenne en nombre est d'environ $29,6 \times 10^4$, la quantité de styrène conjugué est d'environ 15,8%, la quantité de groupes vinyle 1,2 est d'environ 47%, le produit non couplé a une masse moléculaire d'environ $42,9 \times 10^4$ et les produits couplés à l'étain ont

une masse moléculaire d'environ $12,8 \times 10^4$ et $154,1 \times 10^4$, et le taux de couplage des produits couplés à l'étain est d'environ 62,3%.

5 Exemple 2 selon l'invention

On utilise le réacteur de l'exemple comparatif dans lequel on introduit environ 2,8 litres de solvant cyclohexane, environ 30 g de solvant tétrahydropyrane, environ 85 g de buta-1,3-diène et environ 15 g de styrène.

10 Lorsque la dissolution est totale, on ajoute lentement du n-butyllithium pour amorcer la réaction à environ 35°C. Lorsque le taux de réaction atteint plus de 90%, on ajoute environ 0,9 g de solution d'agent de couplage chlorure d'étain (IV) et, environ une heure après, on ajoute environ

15 85 g de buta-1,3-diène et environ 15 g de styrène pour la seconde étape de la réaction. Lorsque le taux de réaction de la seconde étape de réaction dépasse 90% on ajoute environ 1,4 g de solution d'agent de couplage chlorure d'étain (IV). Une heure après, on ajoute environ 85 g de buta-1,3-diène et

20 environ 15 g de styrène pour la troisième étape de la réaction. Lorsque le taux de réaction de la troisième étape de la réaction dépasse 90% environ, on ajoute encore environ 2,3 g de solution d'agent de couplage chlorure d'étain (IV). Une heure après, on ajoute environ 0,3 g d'eau comme agent

25 de terminaison pour supprimer l'activité des groupes fonctionnels au niveau du lithium terminal des corps réagissants. Enfin, on ajoute le même stabilisant que dans l'exemple comparatif, le rapport molaire du n-butyllithium au chlorure d'étain (IV) étant d'environ 7. Le copolymère

30 obtenu de cette manière a une viscosité Mooney d'environ 59 et une température de transition vitreuse, déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, d'environ -37,4°C. En outre, la distribution de la masse moléculaire est d'environ 2,39, la masse moléculaire moyenne en nombre est

d'environ $28,2 \times 10^4$, la quantité de styrène conjugué est d'environ 16,1%, la quantité de groupes vinyle 1,2 est d'environ 47%, le produit non couplé a une masse moléculaire d'environ $70,5 \times 10^4$ et les produits couplés à l'étain ont
 5 une masse moléculaire d'environ $124,5 \times 10^4$, $17,0 \times 10^4$ et $6,7 \times 10^4$, et le taux de couplage des produits couplés à l'étain est d'environ 70,5%.

Exemple de référence

10 On choisit à titre d'exemple un produit du commerce qui a une viscosité Mooney d'environ 65 et une température de transition vitreuse, déterminée par calorimétrie différentielle à balayage, d'environ $-39,9^\circ\text{C}$. En outre, la distribution de la masse moléculaire est d'environ 1,63, la
 15 masse moléculaire moyenne en nombre est d'environ $37,8 \times 10^4$, la quantité de styrène conjugué est d'environ 15,4%, la quantité de groupes vinyle 1,2 est d'environ 45,5%, le produit non couplé a une masse moléculaire d'environ $24,2 \times 10^4$ et le produit couplé a une masse moléculaire d'environ
 20 $81,0 \times 10^4$, et le taux de couplage du produit couplé à l'étain est d'environ 58,4%.

On teste les produits formés par les procédés de l'exemple comparatif, de l'exemple 1, de l'exemple 2 et de l'exemple de référence tout d'abord en ajoutant les
 25 ingrédients suivants:

	caoutchouc	100
	soufre	1,75
	acide stéarique	1
30	noir de carbone (IRB#6)	50
	oxyde de zinc	3
	TBBS	1

TABLEAU: analyse des propriétés de plusieurs produits après mélange et vulcanisation

	échantillon	exemple comparatif	ex. 1	ex. 2	exemple de référence
5	viscosité Mooney du caoutchouc initial	66,5	65,3	59,0	65,1
10	viscosité Mooney après mélange	95,2	96,6	83,0	90,5
15	test à 160°C de courbe de vulcanisation ML (N*M) MH(N*M)	0,62 5,53	0,88 5,03	0,63 4,82	0,62 5,64
	temps de grillage t ₂ (min)	5,06	5,21	5,61	6,40
20	durée de vulcanisation t ₉₀ (min)	13,81	14,89	15,17	16,20
25	vitesse de vulcanisation RC(N*M/min)	1,00	0,73	0,75	0,91
	propriétés mécaniques après vulcanisation à 145°C vulcanisation de 25 min				
30	module à 300% en MPa (kg/cm ²)	13,5 138	12,9 132	12,1 124	11,0 112
	vulcanisation de 35 min module à 300% en MPa (kg/cm ²)	16,4 167	15,1 154	15,2 155	16,3 166

TABLEAU (suite)

échantillon	exemple comparatif	ex. 1	ex. 2	exemple de référence
5				
vulcanisation de 50 min				
module à 300% en MPa	17,6	16,6	16,1	18,3
(kg/cm ²)	180	169	164	187
10 résistance à la traction				
MPa	22,3	21,5	23,9	23,1
(kg/cm ²)	228	220	244	236
allongement (%)				
après vulcanisation				
15 de 35 min	394	408	450	405
dureté (Shore A)	65	65	64	66
élasticité (%)	53,2	52	52	53,2
résistance au				
déchirement en N/cm	637	647	627	666
20 (kg/cm)	65	66	64	68
abrasion Akron				
(3300 rev, 6p, cc)	0,3682	0,3822	0,3839	0,4074
fissuration en				
flexion				
25 nbre de rotations	3000	10000	22000	9000
durée de mélange du				
noir de carbone (min)	2	1,75	1,25	2,5
aptitude au				
traitement				
30 en malaxeur*	3	4	5	3

TABLEAU (suite)

	échantillon	exemple comparatif	ex. 1	ex. 2	exemple de référence
5					
	résultats obtenus avec une machine d'essai viscoélastique dynamique				
10	(10 Hz, taux de contrainte 0,5%)				
	tan δ (0°C)	0,165	0,200	0,194	0,156
	tan δ (50°C)	0,118	0,111	0,120	0,112
	Tg du caoutchouc				
15	vulcanisé °C	-28	-31	-28	-31

* L'aptitude au traitement en malaxeur est notée de 1 à 5. L'effet est d'autant meilleur que la note est plus proche de 5 et d'autant plus médiocre que la note est plus proche de

20 1.

Comme le montre le tableau, les produits selon la présente invention sont supérieurs aux produits conventionnels concernant l'aptitude au traitement, la traction sur sols mouillés, la fissuration en flexion et la

25 durée de mélange du noir de carbone.

REVENDECATIONS

1. Caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique à hautes performances caractérisé en ce qu'il comprend environ
5 10 à 50% en masse d'au moins un copolymère de diène conjugué de faible masse moléculaire choisi dans le groupe consistant en un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique et un homopolymère de diène conjugué, qui est couplé avec un agent de couplage de formule R_mMX_n-m ou
10 $(RO)_kMX_n-k$ et qui a une masse moléculaire d'environ 5×10^4 à 35×10^4 , environ 10 à 60% en masse d'au moins un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique de masse moléculaire moyenne linéairement pur et non couplé et ayant une masse moléculaire d'environ 10×10^4
15 à 80×10^4 et environ 5 à 60% en masse d'au moins un copolymère de diène conjugué et de composé vinylique aromatique de masse moléculaire élevée, d'environ 45×10^4 à 200×10^4 , couplé avec un agent de couplage de formule R_mMX_n-m ou $(RO)_kMX_n-k$ où M représente l'étain, le phosphore,
20 le gallium ou le silicium, X représente un halogène, R représente un groupe aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, n représente le nombre de liaisons possibles pour l'atome de couplage central et est égal à 3 ou 4, et $m \leq 2$ et $k \leq 4$.
- 25 2. Caoutchouc selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit diène conjugué a 4 à 8 atomes de carbone et est choisi dans le groupe formé par le buta-1,3-diène, l'isoprène, le penta-2,4-diène et le penta-1,3-diène.
- 30 3. Caoutchouc selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit diène conjugué est le buta-1,3-diène, l'isoprène ou un mélange de buta-1,3-diène et d'isoprène.
- 35 4. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé vinylique aromatique est le styrène, le p-méthylstyrène, le o-méthylstyrène ou l' α -méthylstyrène.

5. Caoutchouc selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit composé vinylique aromatique est le styrène.

6. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit
5 composé vinylique aromatique constitue environ 5 à 80% en masse du polymère total.

7. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les groupes
vinyle 1,2 des unités monomères constituent environ 20 à 80%
10 des unités monomères de diène conjugué totales.

8. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que, dans ledit agent de couplage R_mMX_n-m ou $(RO)_kMX_n-k$, R représente un
groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou butyle et X
15 représente un atome de chlore ou de brome.

9. Caoutchouc selon la revendication 8 caractérisé en ce que ledit agent de couplage est le chlorure de silicium (IV), le chlorure d'étain (IV), le chlorure d'étain (III), le trichlorure de phosphore, le diméthyldichlorosilane, le
20 diméthyldichlorostannane, le tétraméthoxysilane, le tétraméthoxystannane, le phosphite de triméthyle, le tétraéthoxysilane, le tétraéthoxystannane, le chlorotriméthoxysilane, le chlorotriéthoxysilane, le chlorotriphénoxysilane, le chlorotriméthoxystannane, le chlorotriéthoxystannane, la
25 chlorodiméthoxyphosphine, le phosphite de triméthyle, le butyltrichlorostannane, le butyltrichlorosilane et le bromotriphénylstannane.

10. Caoutchouc selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit agent de couplage est le chlorure de silicium (IV), le chlorure d'étain (IV), le trichlorure de phosphore,
30 le tétraméthoxysilane ou un mélange de chlorure de silicium (IV), de chlorure d'étain (IV), de trichlorure de phosphore et de tétraméthoxysilane.

11. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il a une distribution de la masse moléculaire d'environ 1,5 à 3,5.

5 12. Caoutchouc selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les polymères couplés totaux constituent environ 20 à 80% en masse des polymères totaux.